

**CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD**

Patent Number: JP61157681  
Publication date: 1986-07-17  
Inventor(s): NAKADA KIMIO; others: 04  
Applicant(s): TOHO KINZOKU KK; others: 01  
Requested Patent:  JP61157681  
Application Number: JP19840280063 19841228  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C23C16/32  
EC Classification:  
Equivalents: JP1447414C, JP62054869B

---

**Abstract**

---

PURPOSE: To form a W2C film having a smooth surface on the surface of material to be vapor-deposited in the inside of a reaction chamber by using gaseous WF6, H2 and C3H6 as a reaction gas and feeding them together with an inert gas being a carrier gas into the inside of the reaction chamber.

CONSTITUTION: A material 4 to be vapor-deposited is mounted on a table 5 in a reaction chamber 3 and heated at 350-600 deg.C with a heating furnace 2. When gaseous WF6, H2 and C3H6 being a reaction gas and gaseous Ar being a carrier gas are respectively fed from each bomb 13, 10, 12 and 11 to the reaction chamber 3 via a gas feed port 3, a W2C film is formed on the surface of the material 4. The mixing ratio of gaseous WF6 and H2 is regulated to (1:3)-(1:15) by molar ratio and the added quantity of gaseous C3H6 is regulated to 0.01-0.3 by molar ratio for the total quantity of gaseous WF6 and H2.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**BEST AVAILABLE COPY**

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-157681

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

C 23 C 16/32

識別記号

府内整理番号

8218-4K

④公開 昭和61年(1986)7月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑥発明の名称 化学蒸着法

⑦特願 昭59-280063

⑧出願 昭59(1984)12月28日

特許法第30条第1項適用 昭和59年9月18日 社団法人電気化学協会発行の「1984年電気化学合同秋季大会講演要旨集」により発表

⑨発明者 仲田 公夫 寝屋川市池田西町26番5号 東邦金属株式会社寝屋川工場  
内⑩発明者 三喜田 浩 寝屋川市池田西町26番5号 東邦金属株式会社寝屋川工場  
内

⑪出願人 東邦金属株式会社 大阪市東区北浜3丁目3番地

⑫出願人 財団法人應用科学研究所 京都市左京区田中大堰町四九

⑬代理人 弁理士 菅原 弘志  
最終頁に続く

## 明細書

関するものである。

## (技術的背景)

金属等の表面に化学蒸着法 (CVD) によって炭化タングステン被膜を形成する表面硬化法が知られている。この化学蒸着法として従来採用されてきた方法は、六フッ化タングステン (WF<sub>6</sub>) と水素ガス (H<sub>2</sub>) にベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) をアルゴンガス (Ar) をキャリヤガスとして添加し、高温に保持された被蒸着物表面に導く方法である。この方法によって炭化タングステンの蒸着被膜を形成することはできるが、ベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) は液体であるため供給操作が難しく、しかも均一な蒸着被膜を形成することのできる反応条件の領域が狭いという問題があった。また、ベンゼンを用いる従来の方法では、形成された被膜表面の平滑さが充分ではなく、実用面で問題があった。

## (発明の目的)

この発明は、上記従来の化学蒸着法の問題点を改良し、緻密で平滑な表面を有する炭化タングステン被膜を容易に形成することのできる化学蒸着

## 1. 発明の名称

化学蒸着法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 六フッ化タングステン、水素ガスおよびシクロプロパンガスを反応ガスとして用い、キャリヤガスである不活性ガスとともに反応室内に供給して反応室内の被蒸着物表面に炭化タングステン被膜を形成することを特徴とする化学蒸着法。

(2) 被蒸着物の温度が350～600°C、六フッ化タングステン (WF<sub>6</sub>) と水素ガス (H<sub>2</sub>) の混合比がモル比で WF<sub>6</sub> : H<sub>2</sub> = 1 : 3 ~ 1 : 15、シクロプロパンガスの添加量が六フッ化タングステンと水素ガスを合わせた量に対しモル比で 0.01 ~ 0.3 の反応条件下で被膜の形成を行なう特許請求の範囲  
第1項記載の化学蒸着法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

この発明は被蒸着物の表面に緻密かつ平滑な炭化タングステン被膜を形成するための化学蒸着法に

法を提供することを目的としている。

(発明の開示)

本発明にかかる化学蒸着法は、六フッ化タンゲステン、水素ガスおよびシクロプロパンガスを反応ガスとして用い、キャリヤガスである不活性ガスとともに反応室内に供給して反応室内の被蒸着物表面に炭化タンゲステン被膜を形成することを特徴としている。すなわち、従来法におけるベンゼンのかわりにシクロプロパンガスを採用することによってすぐれた炭化タンゲステン被膜を形成するものであり、シクロプロパンガスがベンゼンと違つて気体であるため、適当なキャリヤガスを用いることによって安定状態でうまく供給することができる。以下これを具体的に説明する。

第1図は本発明を実施するための化学蒸着装置の1例をあらわす系統図であつて、この化学蒸着装置1は、外周部に加熱炉2が設けられた管状の縦型反応室をそなえ、その内部に被蒸着物を載置する回転テーブル5が設けられている。回転テー

に供給される混合ガス中の六フッ化タンゲステン( $WF_6$ )と水素ガス( $H_2$ )の混合比率は、モル比で $WF_6 : H_2 = 1 : 3 \sim 1 : 15$ とするのが好ましく、 $WF_6 : H_2 = 1 : 6 \sim 1 : 12$ とするのがより好ましい。また、シクロプロパンガス( $C_3H_6$ )の添加量は、水素ガス( $H_2$ )と六フッ化タンゲステン( $WF_6$ )とを合わせた量( $WF_6 + H_2$ )に対しモル比で0.01~0.3の割合とするのが好ましく、0.01~0.15の割合とするのがより好ましい。シクロプロパンガス供給用のキャリアガスとしては、入手性等の面でアルゴンガスを用いるのがよいが、他の適当な不活性ガスを用いてもよい。高温に加熱された被蒸着物が混合ガスにさらされると、その表面に炭化タンゲステン被膜が形成される。この被膜は、 $W_2C$ を主成分とする柱状組織となるのが普通であり、従来のものに較べて緻密で、しかも平滑な表面をそなえている。また、従来の化学蒸着法による炭化タンゲステン被膜の400~500°Cの比較的低い温度領域におけるヌープ硬度が1800(Hk)程度であり、反応条件によっ

ブル5は、反応室3の底部に設けられた回転装置6の回転軸7によって支持されている。

反応室3のガス供給口3aには、水素ガスボンベ10、アルゴンガスボンベ11、シクロプロパンガスボンベ12および六フッ化タンゲステンボンベ13が接続されている。図中、14、15、16、17はそれぞれのガスの流量を調節するためのガス流量調節バルブ、18、19、20は回転浮遊式流量計、21は質量流量計である。反応室3の底部に設けた排気口3bには、排ガス処理槽22とターボファン23が接続されている。また、反応室3の入気側と排気側には、ガスの流通を停止することができる閉塞用バルブ24、25が設けられている。

この化学蒸着装置1を用いて炭化タンゲステン被膜を形成するには、被蒸着物4をテーブル5上に載置し、加熱炉2によって所定の温度に加熱するとともに、それぞれのボンベから所定量のガスを反応室内に供給する。蒸着中における被蒸着物の温度は350~600°Cとするのが好ましく、400~550°Cとするのがより好ましい。反応室3

で大きなバラツキを示すのに対し、本発明によって形成される被膜のヌープ硬度は一般に2300~2500(Hk)と高くて安定した値を示す傾向がある。これは、従来法による蒸着被膜が $W$ 、 $W_2C$ 、 $W_3C$ 等が混在する不均質組織となりやすいのに対し、本発明の蒸着法では比較的均質な $W_2C$ の柱状組織が得られるからであろうと考えられる。

(実施例および比較例)

被蒸着物(基材)としてグラファイト板(IG-11)および無酸素鋼板を用い、種々の条件で化学蒸着を行なった結果を第1表に示す。また、実施例2と比較例1で得られた被膜の顯微鏡組織を第2図(a),(b)および第3図(a),(b)に示す。第2図は実施例2の被膜を、第3図は比較例1の被膜をあらわす。いずれも(a)は被膜の表面を、(b)は断面をあらわす。従来法による被膜が10~30μm程度の塊状粒子(積層体)からなる粗い表面を有するのに対し、本発明による被膜は細な柱状組織を呈し、表面の凹凸も5μm程度と平滑で緻密なものであることがわかる。

第1表

| 試番  | 基材<br>(被蒸着物) | 蒸着条件     |                           |                |    |                               |                               | 蒸着速度<br>$\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ | 特性                     |                                       | X線回折<br>(※)                         |                  |  |  |
|-----|--------------|----------|---------------------------|----------------|----|-------------------------------|-------------------------------|---|------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|------------------|--|--|
|     |              | 温度<br>°C | ガス流量 cm <sup>3</sup> /min |                |    |                               |                               |   | 断面硬度<br>H <sub>K</sub> | 断面組織                                  | W W <sub>2</sub> C W <sub>2</sub> C |                  |  |  |
|     |              |          | WF <sub>6</sub>           | H <sub>2</sub> | Ar | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |   |                        | W                                     | W <sub>2</sub> C                    | W <sub>2</sub> C |  |  |
| 実施例 | グラファイト板      | 400      | 40                        | 320            | 40 | 10                            | —                             | 1.4                                       | 2300                   | 柱状单一<br>W <sub>2</sub> C相             | ◎                                   |                  |  |  |
|     | 無酸素銅板        | 500      | 40                        | 320            | 40 | 10                            | —                             | 3.3                                       | 2500                   | 柱状单一<br>W <sub>2</sub> C相             | ◎                                   |                  |  |  |
|     | 無酸素銅板        | 450      | 40                        | 320            | 40 | 5                             | —                             | 2.0                                       | 2200                   | 柱状单一<br>W <sub>2</sub> C相             | ◎                                   |                  |  |  |
|     | 無酸素銅板        | 450      | 40                        | 320            | 40 | 10                            | —                             | 2.0                                       | 2400                   | 柱状单一<br>W <sub>2</sub> C相             | ◎                                   |                  |  |  |
|     | 無酸素銅板        | 450      | 40                        | 320            | 40 | 50                            | —                             | 1.5                                       | 2300                   | 柱状单一<br>W <sub>2</sub> C相             | ◎                                   |                  |  |  |
| 比較例 | 無酸素銅板        | 500      | 40                        | 320            | 40 | —                             | 10                            | 2.2                                       | 1800                   | 塊状<br>(W <sub>2</sub> C) <sub>W</sub> | △ ◎ △                               |                  |  |  |
|     | 無酸素銅板        | 600      | 40                        | 320            | 40 | —                             | 10                            | 6.0                                       | 2600                   | 柱状<br>(W <sub>2</sub> C)+W            | ○ ◎                                 |                  |  |  |

(註※) ◎, ○, △のマークは、それぞれの成分の量をあらわすもので、◎は多、○は中程度、△は少をあらわす。

## (発明の効果)

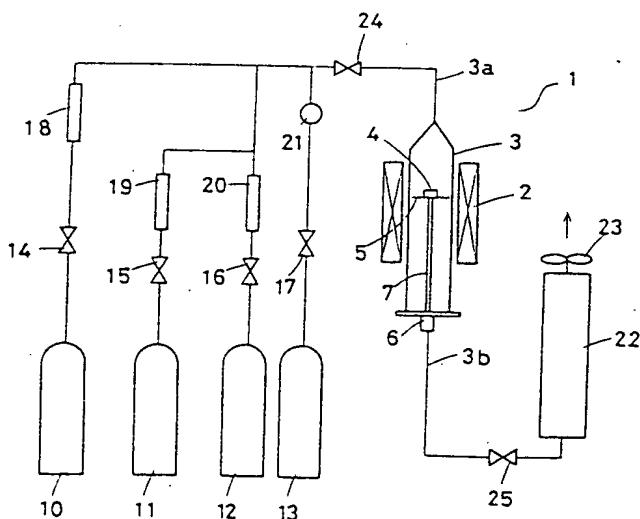
以上の説明から明らかなように、本発明にかかる化学蒸着法は、緻密で平滑な安定した炭化タンゲステン被膜を容易に形成することができるきわめてすぐれたものである。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施に用いられる化学蒸着装置の1例をあらわす系統図、第2図および第3図はそれぞれ実施例と比較例における炭化タンゲステン蒸着被膜の(a)表面顕微鏡写真(×1000)および(b)断面顕微鏡写真(×400)である。

1…化学蒸着装置、2…加熱炉、3…反応室、  
4…被蒸着物、5…テーブル。

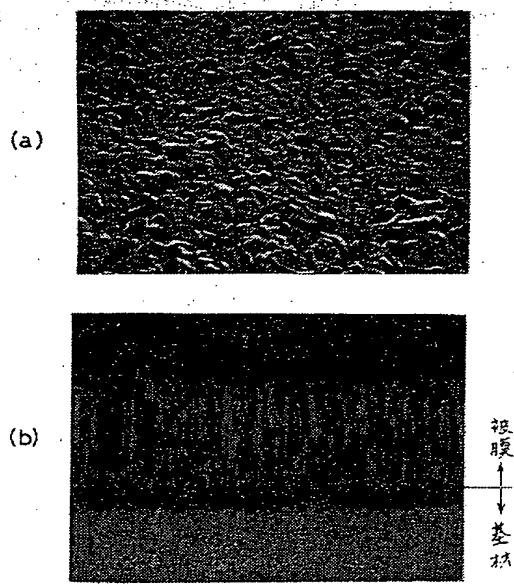
第1図



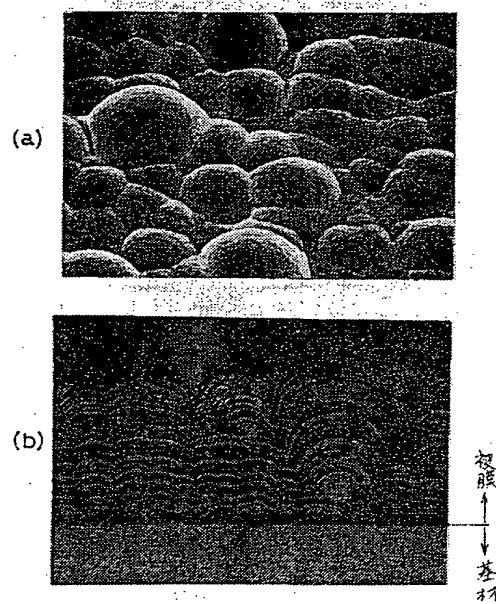
特許出願人 財團法人 應用科学研究所  
特許出願人 東邦金属株式会社  
代理人 弁理士 菅原弘志

BEST AVAILABLE COPY

第2図



第3図



第1頁の続き

⑦発明者 渡辺 信淳 長岡京市うぐいす台136番地  
⑦発明者 中島 剛 京都市大原野3丁目3番29号棟202  
⑦発明者 郷 容玉 京都市上京区千本通出水下る十四軒町394番1

BEST AVAILABLE COPY